

**JP2001354454A**

**2001-12-25**

**Bibliographic Fields**

**Document Identity**

(19)【発行国】  
日本国特許庁(JP)  
(12)【公報種別】  
公開特許公報(A)  
(11)【公開番号】  
特開2001-354454(P2001-354454  
A)  
(43)【公開日】  
平成13年12月25日(2001. 12. 25)

(19) [Publication Office]  
Japan Patent Office (JP)  
(12) [Kind of Document]  
Unexamined Patent Publication (A)  
(11) [Publication Number of Unexamined Application]  
Japan Unexamined Patent Publication 2001- 354454 (P2001-  
354454A)  
(43) [Publication Date of Unexamined Application]  
Heisei 13\*December 25\* (2001.12.25)

**Public Availability**

(43)【公開日】  
平成13年12月25日(2001. 12. 25)

(43) [Publication Date of Unexamined Application]  
Heisei 13\*December 25\* (2001.12.25)

**Technical**

(54)【発明の名称】  
ガラス繊維用処理剤  
(51)【国際特許分類第7版】  
C03C 25/10  
C08K 5/053  
5/521  
C08L 29/04  
【FI】  
C08K 5/053  
5/521  
C08L 29/04 A  
C03C 25/02 N  
【請求項の数】  
7  
【出願形態】  
OL  
【全頁数】  
7  
【テーマコード(参考)】  
4G0604J002

(54) [Title of Invention]  
**TREATMENT AGENT FOR GLASS FIBER**  
(51) [International Patent Classification, 7th Edition]  
C03C 25/10  
C08K 5/053  
5/521  
C08L 29/04  
【FI】  
C08K 5/053  
5/521  
C08L 29/04 A  
C03C 25/02 N  
[Number of Claims]  
7  
[Form of Application]  
OL  
[Number of Pages in Document]  
7  
[Theme Code (For Reference)]  
4G0604J002

**JP2001354454A**

**2001-12-25**

**【Fターム(参考)】**

4G060 BA01 BC07 BD15 CB05 4J002 BE021  
EC047 EC057 ED027 EW046 GD00 HA05

**[F Term (For Reference)]**

4G060 BA 01 BC 07 BD15 CB05 4J002 BE021 EC 047 EC  
057 ED027 EW046 GD00 HA05

**Filing**

**【審査請求】**

未請求

**[Request for Examination]**

Unrequested

**(21)【出願番号】**

特願2000-169908(P2000-169908)

**(21) [Application Number]**

Japan Patent Application 2000- 169908 (P2000- 169908)

**(22)【出願日】**

平成12年6月7日(2000. 6. 7)

**(22) [Application Date]**

2000 June 7\* (2000.6.7)

**Parties**

**Applicants**

**(71)【出願人】**

**【識別番号】**

000004101

**(71) [Applicant]**

**[Identification Number]**

000004101

**【氏名又は名称】**

日本合成化学工業株式会社

**[Name]**

**NIPPON SYNTHETIC CHEMICAL INDUSTRY CO.  
LTD. (DB 69-057-5964)**

**【住所又は居所】**

大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号 梅  
田スカイビル タワーイースト

**[Address]**

Osaka Prefecture Osaka City Kita-ku Oyodonaka 1-1-88  
Umeda Sky Building Tower East

**Inventors**

**(72)【発明者】**

**【氏名】**

本田 卓也

**(72) [Inventor]**

**[Name]**

Honda Takuya

**【住所又は居所】**

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成  
化学工業株式会社中央研究所内

**[Address]**

Osaka Prefecture Ibaraki City Muroyama 2-Chome 13\*1\*  
Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. (DB  
69-057-5964) Central Research Laboratory \*

**(72)【発明者】**

**【氏名】**

平井 良明

**(72) [Inventor]**

**[Name]**

Hirai Yoshiaki

**【住所又は居所】**

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合成  
化学工業株式会社中央研究所内

**[Address]**

Osaka Prefecture Ibaraki City Muroyama 2-Chome 13\*1\*  
Nippon Synthetic Chemical Industry Co. Ltd. (DB  
69-057-5964) Central Research Laboratory \*

**Abstract****(57)【要約】****【課題】**

ガラス繊維に対して優れた接着性、平滑性、柔軟性を有するガラス繊維用処理剤を提供すること。

**【解決手段】**

0.1~20 モル%のスルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)からなるガラス繊維用処理剤。

**Claims****【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

0.

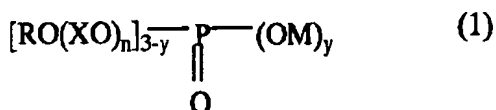
1~20 モル%のスルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)からなることを特徴とするガラス繊維用処理剤。

**【請求項 2】**

更に、リン酸エステル系化合物(B)を含有してなることを特徴とする請求項 1 記載のガラス繊維用処理剤。

**【請求項 3】**

リン酸エステル系化合物(B)が下記一般式(1)で示される化合物であることを特徴とする請求項 2 記載のガラス繊維用処理剤。

**【化 1】**

ここで、R は水素、アルキル基、アルキルアリル基のいずれか、X はアルキレン基、M は水素、又は Na、K、NH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、RNH<sub>3</sub> のいずれか、n は 1 以上の整数、y は 0~2 の整数である。

**【請求項 4】**

更に、多価アルコール(C)を含有してなることを特徴とする請求項 1~3 いずれか記載のガラス繊維用処理剤。

**(57) [Abstract]****[Problems to be Solved by the Invention]**

Offer treatment agent for glass fiber which possesses adhesiveness, smoothness, flexibility which is superior vis-a-vis glass fiber.

**[Means to Solve the Problems]**

treatment agent for glass fiber which consists of modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses sulfonic acid group or its salt basis of 0.1 - 20 mole %

**[Claim(s)]****[Claim 1]**

0.

treatment agent for glass fiber which designates that it consists of modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses sulfonic acid group or its salt basis of 1 - 20 mole % as feature

**[Claim 2]**

Furthermore, containing phosphate ester-based compound (B), treatment agent for glass fiber which is stated in Claim 1 which designates that it becomes as feature

**[Claim 3]**

treatment agent for glass fiber which is stated in Claim 2 which designates that it is a compound where phosphate ester-based compound (B) is shown with the below-mentioned General Formula (1) as feature

**[Chemical Formula 1]**

Here, as for R as for any, X of hydrogen, alkyl group, alkyl allyl group as for alkylene group, M as for any, n of hydrogen, or Na, K, NH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, RNH<sub>3</sub> as for integer, y of 1 or more it is a integer 0 - 2.

**[Claim 4]**

Furthermore, containing polyhydric alcohol (C), treatment agent for glass fiber which is stated in Claim 1 ~ 3 any which designates that it becomes as feature

## 【請求項 5】

変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)100 重量部に対して、リン酸エステル系化合物(B)を 0.1~20 重量部含有してなることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載のガラス繊維用処理剤。

## 【請求項 6】

変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)100 重量部に対して、多価アルコール(C)を 0.1~20 重量部含有してなることを特徴とする請求項 4 記載のガラス繊維用処理剤。

## 【請求項 7】

変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)の重合度が 200~4000 で、ケン化度が 50~100 モル%であることを特徴とする請求項 1~6 いずれか記載のガラス繊維用処理剤。

## Specification

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、ガラス繊維用処理剤に関し、更に詳しくは、ガラス繊維に対して優れた接着性、平滑性、柔軟性を有するスルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂からなるガラス繊維用処理剤に関するものである。

## 【発明の属する技術分野】

## 【0002】

## 【従来の技術】

通常、ガラス繊維は紡糸直後に集束処理剤で処理されており、かかる処理剤の使用は、その後の工程においてガラス繊維がうける屈曲、摩擦等の作用からガラス繊維を保護し、糸切れ、毛羽立ち等を防ぐことを主たる目的としている。

## 【0003】

したがって、かかる処理剤としては、繊維の表面に保護用被膜を形成し、かつ繊維間を接着包合して繊維が摩擦等によって糸切れや毛羽立ち等が起こらないように保護する処理剤が通常用いられている。

従来、このような処理剤として、酢酸ビニル系、アクリル酸エステル系、ステレン-ブタジエン系等のオレフィン性不飽和単量体の単独重合体又は共重合体の水性分散液、澱粉、一般のポリビニルアルコール系樹脂等の水溶性高分子溶液が用いられている。

## [Claim 5]

modified polyvinyl alcohol resin (A) vis-a-vis 100 parts by weight, 0.1 - 20 parts by weight containing the phosphate ester-based compound (B), treatment agent for glass fiber which it states in Claims 2 or 3 which designates that it becomes as feature

## [Claim 6]

modified polyvinyl alcohol resin (A) vis-a-vis 100 parts by weight, 0.1 - 20 parts by weight containing the polyhydric alcohol (C), treatment agent for glass fiber which it states in Claim 4 which designates that it becomes as feature

## [Claim 7]

degree of polymerization of modified polyvinyl alcohol resin (A) with 200 - 4000, treatment agent for the glass fiber which is stated in Claim 1 ~ 6 any which designates that degree of saponification is 50 - 100 mole % as feature

## [Description of the Invention]

## [0001]

this invention regards treatment agent for glass fiber, furthermore details are something regarding treatment agent for glass fiber which consists of the modified polyvinyl alcohol resin which possesses sulfonic acid group or its salt basis which possesses adhesiveness, smoothness, flexibility which is superior vis-a-vis glass fiber.

## [Technological Field of Invention]

## [0002]

## [Prior Art]

Usually, glass fiber is treated immediately after yarn-spinning with the converging treatment agent, use of this treatment agent, protects glass fiber from crookedness and wear or other action which glass fiber receives after that in step designates that yarn break, fuzz etc is prevented as main objective.

## [0003]

Therefore, as this treatment agent, it forms coating for protection in the surface of fiber, at same time gluing involution does between fiber and in order fiber for yarn break and fuzz etc not to happen in such as friction, treatment agent which is protected is usually used.

Until recently, vinyl acetate-based, acrylic acid ester system, aqueous dispersion, starch, general polyvinyl alcohol type resin or other water soluble polymer solution of homopolymer or copolymer of styrene-butadiene or other olefinic unsaturated monomer is used as treatment agent in this way.

が使用されている。

【0004】

しかしながら、これらの合成樹脂の水溶性分散液あるいは水溶性高分子溶液で処理されたガラス繊維の集束性は必ずしも十分に満足できるものではなく、澱粉系の集束処理剤では澱粉の腐敗等の問題があり、経時安定性に悪く、一般のポリビニルアルコール系樹脂、特に高ケン化、高粘度品の場合には溶液の粘度が経時変化して増粘するという問題がある。

更に、近年の製造加工機器の高速運転化に伴い、より高度な集束性が要求されるようになり、このような集束性に対しては不十分であった。

【0005】

かかる対策として、1 特開平 4-74736 号公報では、平均重合度が 4000 以上のポリビニルアルコールからなるガラス繊維用処理剤が、2 特開平 8-290944 号公報では、エチレン単位の含有量が 1~24 モル%の変性ポリビニルアルコールからなるガラス繊維用処理剤が、3 特開平 9-30841 号公報では、炭素数 2~20 のヒドロキシアルキル基を側鎖に有するビニルアルコール系重合体からなるガラス繊維用処理剤が、それぞれ提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記 1~3 の公報開示技術では、ガラス繊維の集束性(接着性)についてある程度の効果は得られるものの、近年の製造加工機器の高速運転化を考慮するとまだまだ満足のいくものではなく、又平滑性向上や柔軟性向上も含め更なる改善が求められる。

【0007】

そこで、本発明ではこのような背景下において、製造加工機器の高速運転化に対応した、接着性、平滑性、柔軟性に優れたガラス繊維用処理剤を提供することを目的とするものである。

【0008】

【問題点を解決するための手段】

本発明者等は、上記の事情に鑑みて鋭意研究

【0004】

But, when bundling behavior of glass fiber which was treated with aqueous dispersion or water soluble polymer solution of these synthetic resin it is not something which always it can be satisfied with satisfactory, with converging treatment agent of starch-based there is a spoilage or other problem of starch, is bad to stability over time, it is a general polyvinyl alcohol type resin, especially high saponification, high viscosity article, viscosity of solution doing, change over time there is a problem that increased viscosity is done.

Furthermore, from it reaches point where high-level bundling behavior is required attendant upon high-speed operation conversion of production fabrication machine of recent years, it was a unsatisfactory vis-a-vis bundling behavior a this way.

【0005】

As this countermeasure, with 1 Japan Unexamined Patent Publication Hei 4- 74736 disclosure, treatment agent for glass fiber where average degree of polymerization consists of poly vinyl alcohol of 4000 or more, with 2 Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-290944 disclosure, treatment agent for the glass fiber where content of ethylene unit consists of modified polyvinyl alcohol of 1 - 24 mole % is respectively proposed, with 3 Japan Unexamined Patent Publication Hei 9-30841 disclosure, treatment agent for glass fiber which consists of vinyl alcohol polymer which possesses hydroxyalkyl group of carbon number 2~20 in side chain.

【0006】

【Problems to be Solved by the Invention】

But, description above with reported and disclosed technology 1 - 3, as for effect of certain extent although it is acquired, when high-speed operation conversion of production fabrication machine of recent years is considered, it is not something which still it is unsatisfied concerning bundling behavior (adhesiveness) of glass fiber, it includes also Matahira slipperiness improvement and flexibility improvement and can seek further improvement.

【0007】

Then, it is something which designates that treatment agent for glass fiber which corresponded to high-speed operation conversion of production fabrication machine with this invention in under background a this way, is superior in the adhesiveness, smoothness, flexibility is offered as objective.

【0008】

【Means to Solve the Problems】

this inventor etc, considering to above-mentioned situation,

を重ねた結果、0.1~20 モル%のスルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)からなるガラス繊維用処理剤が上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

【0009】

本発明では、更に、リン酸エステル系化合物(B)を含有してなることが、柔軟性付与の点で好ましい。

又、更に、多価アルコール(C)を含有してなることも、柔軟性付与の点で好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いられる変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)は、スルホン酸基又はその塩基を有する構造のものであれば特に限定されることはない。

例えば以下の如き手段で製造される。

【0011】

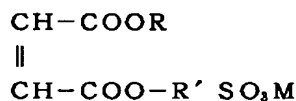
1 エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸又はその塩と酢酸ビニル等のビニルエステルとをアルコールあるいはアルコール/水混合溶媒中で重合し得られる重合体を更にケン化する方法。

【0012】

2 下記一般式(2)あるいは一般式(3)で示されるスルホアルキルマレートと酢酸ビニル等のビニルエステルとを共重合させ、得られる共重合体を更にケン化する方法。

上記スルホアルキルマレートにはナトリウムスルホプロピル 2-エチルヘキシルマレート、ナトリウムスルホプロピルトリデシルマレート、ナトリウムスルホプロピルエイコシルマレート等が挙げられる。

【0013】



[R はアルキル基、R' はアルキレン基、M は水素又はアルカリ金属、アンモニウムイオン]

result of the diligent research, discovered fact that treatment agent for glass fiber which consists of modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses sulfonic acid group or its salt basis of 0.1 - 20 mole % coincides to above-mentioned objective, completed this invention.

[0009]

With this invention, furthermore, containing phosphate ester-based compound (B), it is desirable in point of imparting softness to become.

also, furthermore, containing polyhydric alcohol (C), also, it is desirable in point of imparting softness to become.

[0010]

[Embodiment of the Invention]

Below, this invention is explained in detail.

As for modified polyvinyl alcohol resin (A) which is used with this invention, if it is something of structure which possesses sulfonic acid group or its salt basis, there are not times when especially it is limited.

Like below for example it is produced with means.

[0011]

method, which polymer which polymerizes 1 ethylene sulfonic acid, allyl sulfonic acid, meta allyl sulfonic acid or other olefin sulfonic acid or its salt and vinyl acetate or other vinyl ester in alcohol or alcohol /water-mixed solvent and is acquired furthermore saponification is done

[0012]

2 below-mentioned General Formula (2) or copolymerizing sulfo alkyl malate and vinyl acetate or other vinyl ester which are shown with general formula (3), method, which copolymer which is acquired furthermore saponification is done

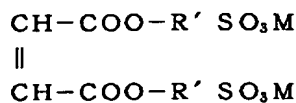
You can list to above-mentioned sulfo alkyl malate sodium sulfo propyl 2-ethylhexyl malate, sodium sulfo propyl tridecyl malate, sodium sulfo propyl eicosyl malate etc.

[0013]

... (2)

[As for R as for alkyl group, R' as for alkylene group, M hydrogen or alkali metal, ammonium ion]

【0014】

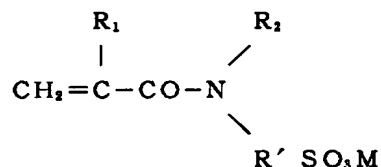


[R' はアルキレン基、M は水素又はアルカリ金属、アンモニウムイオン]

【0015】

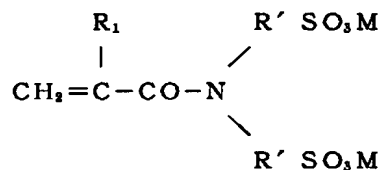
3 下記一般式(4)あるいは一般式(5)で示されるスルホアルキル(メタ)アクリルアミド、例えば N-スルホイソブチレンアクリルアミドナトリウム塩と酢酸ビニル等のビニルエステルとを共重合させ、得られる共重合体をケン化する方法。

【0016】



[R<sub>1</sub> は水素又はメチル基、R<sub>2</sub> は水素又はアルキル基、R' はアルキレン基、M は水素又はアルカリ金属、アンモニウムイオン]

【0017】



[R<sub>1</sub> は水素又はメチル基、R' はアルキレン基、M は水素又はアルカリ金属、アンモニウムイオン]

【0018】

更に下記一般式(6)で示されるスルホアルキル(メタ)アクリレート、例えばナトリウム 2-スルホエチルアクリレートと酢酸ビニル等のビニルエステルとを共重合させ、得られる共重合体をケン化する方法。

【0019】

【0014】

... (3)

[As for R' as for alkylene group , M hydrogen or alkali metal , ammonium ion ]

【0015】

3 below-mentioned general formula (4) or copolymerizing sulfo alkyl (meth ) acrylamide , for example N- sulfo isobutylene acrylamide sodium salt and vinyl acetate or other vinyl ester which are shown with general formula (5), method . which copolymer which is acquired saponification is done

【0016】

... (4)

[As for R<sub>1</sub> as for hydrogen or methyl group , R<sub>2</sub> as for hydrogen or alkyl group , R' as for alkylene group , M hydrogen or alkali metal , ammonium ion ]

【0017】

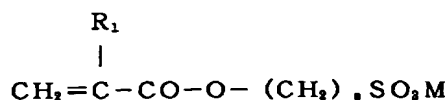
... (5)

[As for R<sub>1</sub> as for hydrogen or methyl group , R' as for alkylene group , M hydrogen or alkali metal , ammonium ion ]

【0018】

Furthermore copolymerizing sulfo alkyl (meth ) acrylate , for example sodium 2- sulfoethyl acrylate and vinyl acetate or other vinyl ester which are shown with below-mentioned general formula (6), method . which copolymer which is acquired saponification is done

【0019】



... (6)

[R<sub>1</sub> は水素又はメチル基、M は水素又はアルカリ金属、アンモニウムイオン]

[As for R<sub>1</sub> as for hydrogen or methyl group , M hydrogen or alkali metal , ammonium ion ]

【0020】

【0020】

4 ポリビニルアルコールを臭素、ヨウ素等で処理した後、酸性亜硫酸ソーダ水溶液中で加熱する方法。

After treating 4 poly vinyl alcohol with bromine , iodine etc, method . which is heated in sodium acid sulfite aqueous solution

5 ポリビニルアルコールを濃厚な硫酸水溶液中で加熱する方法。

method . which heats 5 poly vinyl alcohol in concentrated sulfuric acid water solution

6 ポリビニルアルコールをスルホン酸基を含有するアルデヒド化合物でアセタール化する方法。

6 poly vinyl alcohol with aldehyde compound which contains sulfonic acid group acetalization method . which is done

【0021】

【0021】

上記の 1~3 の製造方法については特に制限されず、公知の共重合方法、ケン化方法を採用することができる。

Above-mentioned concerning manufacturing method 1 - 3 especially it is not restricted, also public knowledge can adopt polymerization method , saponification method .

又、本発明においては、スルホン酸基は遊離の酸の形であっても、あるいはナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等の形であってもよい。

Regarding to also, this invention, sulfonic acid group in form of free acid and or is good in sodium salt , potassium salt , ammonium salt or other shape.

【0022】

【0022】

尚、上記ビニルエステルとしては、酢酸ビニルの他、ギ酸ビニル、プロピオン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサテック酸ビニル、パルミチン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等が単独又は併用して用いられるが、中でも酢酸ビニルが実用性の面で特に好ましい。

Furthermore other than and vinyl formate , vinyl propionate , vinyl caprate , vinyl laurate , vinyl versatate , vinyl palmitate , vinyl pivalate , vinyl stearate etc vinyl acetate alone or jointly using as above-mentioned vinyl ester , it is used, but, even among them vinyl acetate especially is desirable in aspect of the practicality .

又、上記ビニルエステルの他に共重合可能なモノマーを 20 モル%以下、好ましくは 10 モル%以下共重合させてもよい。

20 mole % or less , preferably 10 mole % or less it is possible to other than also, above-mentioned vinyl ester to copolymerize copolymerizable monomer .

【0023】

【0023】

共重合可能なモノマーとしては、例えばオレフィン(エチレン、プロピレン、α-ブテン、α-オクテン、α-ドデセン、α-オクタデセン等)、不飽和モノカルボン酸(アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等)又はこれらのエステル又は塩、不飽和多価カルボン酸(マレイン酸、フタル酸、フマル酸、イタコン酸等)又はこれらの部分ないし完全エステル又は塩又は無水物、アミド(アクリルアミド、メタクリルアミド等)、ニトリル(アクリロニトリル、メタクリロニトリル等)、ビニルエーテル、ビニルケトン、スチレン、塩化ビニル等が挙げられ

As copolymerizable monomer , for example olefin (ethylene , propylene , ;al -butene , ;al -octene , ;al -dodecene , ;al -octadecene etc), unsaturated mono carboxylic acid (acrylic acid , methacrylic acid , crotonic acid etc) or these ester or salt , unsaturated polybasic carboxylic acid (maleic acid , phthalic acid , fumaric acid , itaconic acid etc) or these portion or full ester or salt or anhydride , amide (acrylamide , methacrylamide etc), nitrile (acrylonitrile , methacrylonitrile etc), you can list vinyl ether , vinyl ketone , styrene , vinyl chloride etc.



る。

## [0024]

本発明において、上記スルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)中におけるスルホン酸基又はその塩基の含有量は、0.1~20 モル%であることが好ましく、より好ましくは 0.1~15 モル%、特に好ましくは 0.1~10 モル%である。

かかる含有量が 0.1 モル%未満ではガラス繊維集束性(接着性)が劣り、20 モル%を越えると繊維どうしの膠着(糊付け繊維のブロッキング化)が起こり、経糸切れ及び毛羽立ちを発生することとなり好ましくない。

## [0025]

更に、スルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)の重合度は 200~4000 のものが好ましく、より好ましくは 300~3500、特に好ましくは 400~3000 である。

該重合度が 200 未満ではガラス繊維の集束性が乏しくなり、4000 を越えると単繊維間への浸透性が乏しくなり好ましくない。

## [0026]

又、スルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)のポリビニルアルコール部分のケン化度は 50~100 モル%であることが好ましく、より好ましくは 60~99.5 モル%、特に好ましくは 70~99 モル%である。

かかるケン化度が 50 モル%未満では平滑性が劣ることとなり好ましくない。

## [0027]

又、上記変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)は、本発明の効果を損なわない範囲で、アセタール化、ウレタン化、リン酸エステル化、シアノエチル化したり、ビニルモノマーをグラフトすることも可能である。

## [0028]

かくして本発明のガラス繊維用処理剤は、上記の如きスルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)からなるものであるが、更にリン酸エステル系化合物(B)を含有してなることが柔軟性の点で好ましい。

## [0029]

リン酸エステル系化合物(B)としては、特に限定されないが、下記一般式(1)で示される化合物で

## [0024]

Regarding to this invention, as for content of sulfonic acid group or its salt basis in the modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses above-mentioned sulfonic acid group or its salt basis, it is desirable to be 0.1 - 20 mole % , it is a more preferably 0.1 ~15mole % , particularly preferably 0.1 ~10mole % .

This content being inferior under 0.1 mole % glass fiber bundling behavior (adhesiveness) , when it exceeds 20 mole % , blocking (blocking conversion of starching fiber) of fiber happens, comes to the point of with generating warp being cut off and fuzz and is not desirable.

## [0025]

Furthermore, degree of polymerization of modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses sulfonic acid group or its salt basis thing 200 - 4000 is desirable, it is a more preferably 300~3500, particularly preferably 400~3000.

said degree of polymerization under 200 bundling behavior of glass fiber is scanty either, when it exceeds 4000, permeability to between single fiber to be scanty or is not desirable.

## [0026]

As for degree of saponification of poly vinyl alcohol portion of modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses also, sulfonic acid group or its salt basis it is desirable to be 50 - 100 mole % , it is a more preferably 60~99.5mole % , particularly preferably 70~99mole % .

This degree of saponification under 50 mole % decides with that smoothness is inferior and is not desirable.

## [0027]

also, above-mentioned modified polyvinyl alcohol resin (A) does, in range which does not impair effect of this invention , acetalization , urethane formation , phosphate esterification , cyanoethylation , graft vinyl monomer also it is possible to do.

## [0028]

treatment agent for glass fiber of this invention as description above is something which consists of modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses sulfonic acid group or its salt basis this way, but furthermore containing phosphate ester-based compound (B) , it is desirable in the point of flexibility to become.

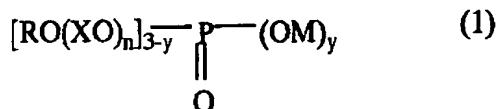
## [0029]

phosphate ester-based compound (B) as, especially it is not limited. It is desirable to be a compound which is shown with

あることが好ましい。

【0030】

【化 2】



ここで、R は水素、アルキル基、アルキルアリル基のいずれか(好ましくは炭素数 8 以上のアルキル基、アルキルフェニル基)で、X はアルキレン基(好ましくはエチレン基)で、M は水素、又は Na、K、NH<sub>4</sub>、NH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、RNH<sub>3</sub> のいずれかである。

n は 1 以上の整数で、y は 0~2 の整数である。

又、該リン酸エステル系化合物(B)は、y が 0、1、2 の混合物として用いてもよい。

【0031】

該リン酸エステル系化合物(B)の具体例としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸塩等が挙げられる。

【0032】

該一般式(1)で示されるリン酸エステル系化合物(B)は、上記構造を有するものであることが好ましいが、H.L.B.としては 5~15 が好ましく、より好ましくは 6~10 である。

融点としては 35 deg C 以下が好ましく、より好ましくは 20 deg C 以下である。

酸価としては 40~200mgKOH/g が好ましく、より好ましくは 100~200mgKOH/g である。

【0033】

かかるリン酸エステル系化合物(B)の含有量については、特に限定されないが、変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)100 重量部に対して、リン酸エステル系化合物(B)が 0.1~20 重量部であることが好ましく、より好ましくは 0.1~10 重量部、特に好ましくは 0.1~5 重量部である。

【0034】

かかる含有量が 0.1 重量部未満では平滑性付与効果が得難く、20 重量部を越えると繊維どうしの膠着(糊付け繊維のブロッキング化)が起こり、経糸切れ及び毛羽立ちを発生することとなり

below-mentioned General Formula (1).

【0030】

[Chemical Formula 2]

Here, as for R with any (alkyl group, alkylphenyl group of preferably carbon number 8 or more) of hydrogen, alkyl group, alkyl allyl group, as for the X with alkylene group (preferably ethylene group), as for M it is a any of hydrogen, or Na, K, NH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, RNH<sub>3</sub>.

As for n with integer of 1 or more, as for y it is a integer 0 - 2.

y it is possible to use also, said phosphate ester-based compound (B), as blend of 0, 1 and 2.

【0031】

As embodiment of said phosphate ester-based compound (B), you can list for example polyoxyethylene alkyl ether phosphate, polyoxyethylene alkyl phenyl ether phosphate etc.

【0032】

As for phosphate ester-based compound (B) which is shown with said General Formula (1), it is desirable to be something which possesses above-mentioned structure, but 5 - 15 is desirable as H.L.B., it is a more preferably 6~10.

35 deg C or less is desirable as melting point, it is below more preferably 20 deg C.

40 - 200 mg KOH/g are desirable as acid number, it is a more preferably 100~200mg KOH/g.

【0033】

Concerning content of this phosphate ester-based compound (B), especially it is not limited. modified polyvinyl alcohol resin (A) vis-a-vis 100 parts by weight, it is desirable for phosphate ester-based compound (B) to be 0.1 - 20 parts by weight, it is a more preferably 0.1 ~ 10 parts by weight, particularly preferably 0.1 ~ 5 parts by weight.

【0034】

When this content under 0.1 parts by weight smoothness imparting effect is rare, exceeds 20 parts by weight blocking (blocking conversion of starching fiber) of fiber happens, comes to point of with generating warp being cut off and fuzz

好ましくない。

[0035]

又、本発明のガラス繊維用処理剤は、上記の如きスルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)に、更に多価アルコール(C)を含有してなることも柔軟性の点で好ましい。

[0036]

多価アルコール(C)としては、特に限定されず、ポリアルキレングリコール類(ポリエチレングリコール、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールのランダム共重合体、ブロック共重合体又は交互共重合体)、グリセリン、ジグリセリン、ポリグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等が挙げられるが、中でもポリエチレングリコール、グリセリン等が好ましく用いられる。

[0037]

上記ポリアルキレングリコール類としては、その重量平均分子量が200~20000であることが好ましく、より好ましくは200~10000である。

かかる重量平均分子量が200未満では柔軟性付与の効果が乏しく、20000を越えると変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)と相分離しやすくなり好ましくない。

[0038]

かかる多価アルコール(C)の含有量については、特に限定されないが、変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)100重量部に対して、多価アルコール(C)が0.1~20重量部であることが好ましく、より好ましくは0.1~10重量部、特に好ましくは0.1~5重量部である。

[0039]

かかる含有量が0.1重量部未満では平滑性付与効果が得難く、20重量部を越えると繊維どうしの膠着(糊付け繊維のブロッキング化)が起こり、経糸切れ及び毛羽立ちを発生することとなり好ましくない。

又、本発明では上記リン酸エステル系化合物(B)、多価アルコール(C)を併用することもできる。

[0040]

更に、本発明のガラス繊維用処理剤には、必要に応じて、カップリング剤( $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリ( $\beta$ -メトキシ-エトキシ)

and is not desirable.

[0035]

treatment agent for glass fiber of also, this invention, as description above in the modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses sulfonic acid group or its salt basis, furthermore containing the polyhydric alcohol (C), becoming is desirable in point of flexibility.

[0036]

polyhydric alcohol (C) as, especially not to be limited, polyalkylene glycols (random copolymer, block copolymer or alternating copolymer of polyethylene glycol, polyethylene oxide, polypropylene glycol, ethyleneglycol and propylene glycol), you can list glycerine, diglycerin, polyglycerine, trimethylol ethane, trimethylolpropane etc, but it can use polyethylene glycol, glycerine etc desirably even among them.

[0037]

As above-mentioned polyalkylene glycols, weight average molecular weight 200 - 20000 being isdesirable, it is a more preferably 200~10000.

This weight average molecular weight under 200 effect of imparting softness becomes scanty, when it exceeds 20000, modified polyvinyl alcohol resin (A) with phase separation easy and to do is not desirable.

[0038]

Concerning content of this polyhydric alcohol (C), especially it is not limited. modified polyvinyl alcohol resin (A) vis-a-vis 100 parts by weight, it is desirable for polyhydric alcohol (C) to be 0.1 - 20 parts by weight, it is a more preferably 0.1 ~ 10 parts by weight, particularly preferably 0.1 ~ 5 parts by weight.

[0039]

When this content under 0.1 parts by weight smoothness imparting effect is rare, exceeds 20 parts by weight blocking (blocking conversion of starching fiber) of fiber happens, comes to point of withgenerating warp being cut off and fuzz and is not desirable.

With also, this invention above-mentioned phosphate ester-based compound (B), it is possible also to jointly use polyhydric alcohol (C).

[0040]

Furthermore, according to need, coupling agent ( $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane, vinyl tri (beta-methoxy-ethoxy) silane or other silane compound), is possible also

シラン等のシラン化合物)、平滑剤、消泡剤、界面活性剤、防腐剤、防虫剤、防錆剤、増粘剤、耐水化剤(尿素樹脂等)等の公知の添加剤を添加することもできる。

【0041】

又、本発明の効果を損なわない範囲で他の通常の被膜形成剤、例えば澱粉、アクリル樹脂、ワックス、カルボキシメチルセルロース、ノニオン性、アニオン性あるいはカチオン性の合成樹脂エマルジョンを併用することもできる。

【0042】

かくして得られた本発明のガラス繊維用処理剤は、一般には水に溶解して用いられるが、溶剤系でも使用可能である。

溶剤の種類としてはメタノール、アセトン、DMSO、酢酸エチル、酢酸メチル、テトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルセロソルブ等が挙げられるが、変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)の特性、変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)とリン酸エステル系化合物(B)及び/又は多価アルコール(C)の含有割合等に応じて適宜選択すればよい。

【0043】

本発明のガラス繊維用処理剤を塗布するに当たっての塗布液の調製は特に制限されず、要するに水と上記の変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)、好ましくは更にリン酸エステル系化合物(B)及び/又は多価アルコール(C)を混合すればよい。

濃度は適宜選択すればよいが、作業性等を考慮すれば、0.1~40重量%が好ましく、より好ましくは0.1~20重量%である。

【0044】

ガラス繊維への塗布量については、特に限定されないが、通常ガラス繊維への固形分付着量が0.1~10重量%となるように塗布されるのが好ましく、より好ましくは0.5~10重量%である。

付着量が0.1重量%未満では集束性が期待できず、10重量%を越えると繊維どうしの膠着が起こり、経糸切れ及び毛羽立ちが発生することとなり好ましくない。

【0045】

塗布方法としては、一般のサイジング方法、即ち紡糸時にアプリケーション部でガラス繊維に塗

fact that lubricant, antifoaming agent, boundary surfactant, antiseptic, insecticide, rust inhibitor, thickener, waterproofing agent (urea resin etc) or other known additive is added to treatment agent for glass fiber of the this invention.

【0041】

It is possible also to jointly use other conventional coating formation agent, for example starch, acrylic resin, wax, carboxymethyl cellulose, nonionic, anionic or synthetic resin emulsion of the cation in range which does not impair effect of also, this invention.

【0042】

treatment agent for glass fiber of this invention which it acquires in this way is used, melting in water generally, but it is a usable even with the solvent system.

You can list methanol, acetone, DMSO, ethylacetate, methyl acetate, tetrahydrofuran, methylethyl ketone, methyl cellosolve etc, as types of solvent, but characteristic, modified polyvinyl alcohol resin of modified polyvinyl alcohol resin (A) (A) with according to content etc of the phosphate ester-based compound (B) and/or polyhydric alcohol (C) if appropriately it should have selected.

【0043】

When treatment agent for glass fiber of this invention application is done, if manufacturing coating solution especially is not restricted and in a word the water and above-mentioned modified polyvinyl alcohol resin (A), preferably furthermore should have mixed phosphate ester-based compound (B) and/or polyhydric alcohol (C).

If it should have selected concentration appropriately, but if workability etc is considered, 0.1 - 40 weight % are desirable, it is a more preferably 0.1 ~ 20 weight %.

【0044】

Concerning coating amount to glass fiber, especially it is not limited. Usually, in order for solid component amount of deposition to glass fiber to become 0.1 - 10 weight %, it is desirable to be applied, it is a more preferably 0.5~10 weight %.

amount of deposition under 0.1 weight % not be able to expect bundling behavior, when it exceeds 10 weight %, blocking of fiber happens, is decided with that warp being cut off and fuzz occur and is not desirable.

【0045】

As application method, general sizing method. Namely at time of yarn-spinning in applicator section application it

布し、乾燥する方法でもよく、又、ガラス繊維製品に含浸させる方法でもよい。

【0046】

かくして本発明のガラス繊維用処理剤は、0.1~20 モル%のスルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)からなるため、好ましくは更にリン酸エステル系化合物又はその塩(B)及び/又は多価アルコール(C)を含有してなるため、ガラス繊維に対して優れた接着性(集束性)、平滑性、柔軟性を有するものである。

【0047】

【実施例】

以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

尚、実施例中「部」、「%」とあるのは、特に断わりのない限り、重量基準を意味する。

【0048】

以下に示す如き変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)を用意した。

[変性ポリビニルアルコールの調製(A-1)]酢酸ビニルとアリルスルホン酸ナトリウムをメタノール溶媒中で共重合して得られた共重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加して常法によりケン化反応を行い、重合度 600、ケン化度 80 モル%、スルホン酸基含有量 0.2 モル%の変性ポリビニルアルコール(A-1)を得た。

【0049】

[変性ポリビニルアルコールの調製(A-2)]酢酸ビニルとアリルスルホン酸ナトリウムをメタノール溶媒中で共重合して得られた共重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加して常法によりケン化反応を行い、重合度 650、ケン化度 76 モル%、スルホン酸基含有量 0.4 モル%の変性ポリビニルアルコール(A-2)を得た。

【0050】

[変性ポリビニルアルコールの調製(A-3)]酢酸ビニルとN-スルホイソブチレンアクリルアミドナトリウムをメタノール溶媒中で共重合して得られた共重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加して常法によりケン化反応を行い、重合度 400、ケン化度 60 モル%、

does in glass fiber, it is good even with method which is dried, it is good even with method which is impregnated in also, glass fiber product.

[0046]

treatment agent for glass fiber of this invention because it consists of modified polyvinyl alcohol resin (A) which possesses sulfonic acid group or its salt basis of 0.1 - 20 mole %, preferably furthermore containing phosphate ester-based compound or its salt (B) and/or polyhydric alcohol (C), because it becomes, the adhesiveness which is superior vis-a-vis glass fiber (bundling behavior), is something which possesses smoothness, flexibility this way.

[0047]

[Working Example(s)]

Below, listing Working Example, you explain this invention concretely.

Furthermore if "part", in Working Example "%" with as for certain, there is not especially notice, weight basis is meant.

[0048]

modified polyvinyl alcohol resin kind of (A) which is shown below was prepared.

Copolymerizing [Manufacturing modified polyvinyl alcohol (A-1)] vinyl acetate and sodium allylsulfonate in methanol solvent, adding the methanol solution of sodium hydroxide to methanol solution of copolymer which it acquires, it did saponification reaction with conventional method, acquired modified polyvinyl alcohol (A-1) of degree of polymerization 600, degree of saponification 80 mole %, sulfonic acid group content 0.2 mole %.

[0049]

Copolymerizing [Manufacturing modified polyvinyl alcohol (A-2)] vinyl acetate and sodium allylsulfonate in methanol solvent, adding the methanol solution of sodium hydroxide to methanol solution of copolymer which it acquires, it did saponification reaction with conventional method, acquired modified polyvinyl alcohol (A-2) of degree of polymerization 650, degree of saponification 76 mole %, sulfonic acid group content 0.4 mole %.

[0050]

Copolymerizing [Manufacturing modified polyvinyl alcohol (A-3)] vinyl acetate and N-sulfo isobutylene acrylamide sodium in methanol solvent, adding the methanol solution of sodium hydroxide to methanol solution of copolymer which it acquires, it did saponification reaction with conventional method, acquired modified polyvinyl alcohol (A-3) of

スルホン酸基含有量 5 モル%の変性ポリビニルアルコール(A-3)を得た。

【0051】

[変性ポリビニルアルコールの調製(A-4)]酢酸ビニルとナトリウムスルホプロピルトリデシルマレートメタノール溶媒中で共重合して得られた共重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加して常法によりケン化反応を行い、重合度 800、ケン化度 90 モル%、スルホン酸基含有量 0.1 モル%の変性ポリビニルアルコール(A-4)を得た。

【0052】

以下に示す如きリン酸エステル系化合物(B)を用意した。

・B-1:一般式(1)においてR=オクチル基、X=エチレン基、 $M=NH_3C_2H_5OH$ 、 $n=2$ 、 $y=2$ であるリン酸エステル系化合物

・B-2:一般式(1)においてR=ステアシル基、X=エチレン基、 $M=NH_3C_2H_5OH$ 、 $n=2$ 、 $y=1$ であるリン酸エステル系化合物

・B-3:一般式(1)においてR=セチル基、X=エチレン基、 $M=NH_4$ 、 $n=10$ 、 $y=1$ のリン酸エステル系化合物

【0053】

以下に示す如き多価アルコール(C)を用意した。

・C-1:ポリエチレングリコール(重量平均分子量 400)

・C-2:グリセリン

【0054】

実施例 1~14、比較例 1~3

表 1 に示す如き含有割合にて上記ポリビニルアルコール系樹脂(A)、上記リン酸エステル系化合物(B)、多価アルコール(C)を水に溶解し、水溶液濃度 4.5%のガラス繊維用処理剤を得た。

かかる処理剤を用いてガラス繊維に下記の条件で塗布した。

【0055】

(塗布条件)

degree of polymerization 400, degree of saponification 60mole % , sulfonic acid group content 5mole % .

【0051】

Copolymerizing [Manufacturing modified polyvinyl alcohol (A-4) ] vinyl acetate and sodium sulfo propyl tridecyl malate in methanol solvent , adding the methanol solution of sodium hydroxide to methanol solution of copolymer which it acquires, it did saponification reaction with conventional method , acquired modified polyvinyl alcohol (A-4 ) of degree of polymerization 800, degree of saponification 90mole % , sulfonic acid group content 0.1 mole % .

【0052】

phosphate ester-based compound kind of (B ) which is shown below was prepared.

\* phosphate ester-based compound which is a R=octyl group , X=ethylene group ,  $M=NH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH$ ,  $n=2$ ,  $y=2$  in B-1:General Formula (1)

\* phosphate ester-based compound which is a R=stearyl group , X=ethylene group ,  $M=NH<sub>3</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH$ ,  $n=2$ ,  $y=1$  in B-2:General Formula (1)

\* In B-3:General Formula (1) phosphate ester-based compound of R=cetyl group , X=ethylene group ,  $M=NH<sub>4</sub>$ ,  $n=10$ ,  $y=1$

【0053】

polyhydric alcohol kind of (C ) which is shown below was prepared.

\* C-1:polyethylene glycol (weight average molecular weight 400)

\* C-2:glycerine

【0054】

Working Example 1~14, Comparative Example 1~3

Above-mentioned polyvinyl alcohol type resin (A) , above-mentioned phosphate ester-based compound (B) , polyhydric alcohol (C ) was melted in water with kind of content which is shown in Table 1 , treatment agent for glass fiber of aqueous solution concentration 4.5% was acquired.

In glass fiber application it did with below-mentioned condition making use of this treatment agent .

【0055】

(application condition)	
糊付け温度	40°C
starching temperature	40 *
糊付け速度	16m/min
starching velocity	16 m/min
乾燥温度	120°C熱風乾燥
drying temperature	120 *hot air drying

## 【0056】

得られたガラス繊維の接着性(集束性)、平滑性、柔軟性を下記の如く評価した。

## 【0057】

(接着性)

## 1 切断毛羽長

糊付け処理したガラス繊維(30cm)の一方を固定し、他方に荷重 100g のおもりを付け吊し、該おもりをガラス繊維固定部から 10cm 離れたところから、重力落下させ、該ガラス繊維を切断した際の、切断部分の毛羽長(cm)を測定した。

## 【0058】

## 2 抱合力

糊付け処理したガラス繊維を TM 式抱合度試験機(松井精機社製)を用いて荷重 100g/10 本、角度 145 度で、25 回往復摩擦運動したときのガラス繊維の集束状態を観察し、1 級~9 級の 9 段階で評価した。

1 級になるほど抱合力が良好である。

## 【0059】

(平滑性)

## 3 摩擦係数

糊付けしたガラス繊維どうしの動摩擦係数を  $\mu$  メータ(エイコー社製)にて測定した。

## 【0060】

(柔軟性)

## 4 曲げ硬さ

## [0056]

adhesiveness of glass fiber which it acquires (bundling behavior), smoothness, flexibility was done although it is a description below, evaluation.

## [0057]

(adhesiveness)

## 1 cut feather length

starching it locked one side of glass fiber (30 cm) which was treated, attached weight of load 100g to other and hung, said weight the gravity it fell from place where 10 cm you separate from the glass fiber fixture, case where said glass fiber is cut off, it measured fluff length (cm) of cutting portion.

## [0058]

## 2 cohesion

When starching glass fiber which was treated load 100g/10 book, with the degree of angle 145, 25 reciprocation frictional motion doing making use of the TM type degree of cohesion tester (Matsui Seiki supplied), you observed converging state of the glass fiber, evaluation did with 9 step of primary ~9 class.

Extent cohesion which becomes primary is satisfactory.

## [0059]

(smoothness)

## 3 coefficient of friction

dynamic coefficient of friction of glass fiber which starching is done was measured with the  $\mu$  meter (A co- supplied).

## [0060]

(flexibility)

## 4 flexural hardness

糊付けしたガラス繊維(2cm)を 20 本平面上で等間隔に揃え(疑似織物作製)、両端をチャックで挟み、一方を固定し、他方を右に 90 度曲げてから、左に 180 度曲げた後、元の位置に戻す際の回復力(gf・cm/cm)を測定した。

On 20 plane to arrange glass fiber (2 cm ) which starching is done in the equal spacing , (False weave production), putting between both ends with chuck , to lock on onehand, after 90 degrees bending other on right, on left 180degrees after bending, case where you reset to original position itmeasured restoring force (gf \*cm /cm ).

実施例、比較例の評価結果を表 2 に示す。

evaluation result of Working Example , Comparative Example is shown in Table 2 .

【0061】

[0061]

[表1] {Table 1 }					
		変性ポリビニル Strange modified poly vinyl			
		アルコール系樹脂 [arukooru ] jp11 tree resin	リン酸エステル系化合物 多価アルコール phosphate ester-based compound polyhydric alcohol		
	(A) (A)		(B) (B)	(C) (C)	
	種類 Kind types	含有量 content	種類 含有量 Kind types containing content		種類 含有 % %Kind t
実施例 1 " 2 " 3 " 4 " 5 " 6 " 7 " 8 " 9 " 10 " 11 " 12 " 13 " 14	A - 1 A - 2 A - 3 A - 4 A - 1 A - 1 A - 2 A - 3 A - 4 A - 1 A - 2 A - 3	100100100100100100100100100100 100100100100 100100100100100100100100100100100	B-1B -2B-3B-1B-1 B-1 B-B-B-B-B-B	- - - - - - - - 3 3 3 3 3 - - - - - - 1.	- - - - - - - - C-2C-1
Working Example 1 ditto 2 ditto 3 ditto 4 ditto 5 ditto 6 ditto 7 ditto 8 ditto	A - 4 A - 1 A - 2 A - 3			33,333 1.	



9 ditto 10 ditto 11 ditto 12 ditto 13 ditto 14	A - 4 A -1  A-1 A-2 A-3 A-4 A-1 A-1 A-2 A-3 A-4 A-1 A-2 A-3 A-4 A-1				
比較例 1 " 2 " 3  Comparative Example 1 ditto 2 ditto 3	A - 5 A -6 A - 7  A-5 A-6 A-7	100100100  100100100	-----  -----	-----  -----	-----  -----

【0062】

尚、表中の各成分の含有量は重量部である。

ポリビニルアルコール(A-5)は、重合度 500、ケン化度 88 モル%の未変性ポリビニルアルコールである。

ポリビニルアルコール(A-6)は、酢酸ビニルとアリルスルホン酸ナトリウムをメタノール溶媒中で共重合して得られた共重合体のメタノール溶液に、水酸化ナトリウムのメタノール溶液を添加して常法によりケン化反応を行って得られた、重合度 600、ケン化度 80 モル%、スルホン酸基含有量 25 モル%の変性ポリビニルアルコールである。

ポリビニルアルコール(A-7)は、3-ブテン-1-オールにより変性した、変性量 5 モル%、重合度 600、ケン化度 99 モル%のヒドロキシアルキル変性ポリビニルアルコールである。

【0063】

【0062】

Furthermore content of each component of in the table is parts by weight .

poly vinyl alcohol (A-5 ) is unmodified poly vinyl alcohol of degree of polymerization 500, degree of saponification 88mole % .

Copolymerizing vinyl acetate and sodium allylsulfonate adding methanol solution of sodium hydroxide to methanol solution of copolymer which is acquired, in methanol solvent , doing the saponification reaction with conventional method , it acquired poly vinyl alcohol (A-6 ) , it is a modified polyvinyl alcohol of the degree of polymerization 600, degree of saponification 80mole % , sulfonic acid group content 25mole % .

modified it did poly vinyl alcohol (A-7 ) , with 3 -butene -1-ol , it is a hydroxyalkyl modified polyvinyl alcohol of the amount of modification 5mole % , degree of polymerization 600, degree of saponification 99mole % .

【0063】

〔表2〕						
{Table 2 }						
	接着性 平滑性 柔軟性					
	Adhesiveness smooth characteristic pliability					
	切断毛羽長 包合力 摩擦係数 曲げ硬さ					
	<GAI ID=0001> cutting fluff long <cut feather ID=0002> involution power <GAI ID=0003> coefficient of friction coefficient of friction ID=0004> bend hardness					
		(cm) (級)				(gf・cm/cm)
		Class(cm )				(gf *cm /cm )
実施例 1 " 2 " 3 " 4 " 5 " 6 " 7 " 8 " 9 " 10 " 11 " 12 " 13 " 14		0. 4				

Comparative Example 1 ditto 2 ditto 3	0.50.40 . 4	756	0.440.480 . 44	250 × 10-4  234 X 10-4262X 10-4250X 10-4
---	-------------	-----	----------------	---

【0064】

## 【発明の効果】

本発明のガラス繊維用処理剤は、0.1~20 モル%のスルホン酸基又はその塩基を有する変性ポリビニルアルコール系樹脂(A)からなるため、好ましくは更にリン酸エステル系化合物(B)及び/又は多価アルコール(C)を含有してなるため、ガラス繊維に対して接着性、平滑性、柔軟性に非常に優れた効果を示すものである。

又、電子材料部品(精密素材品)、樹脂シート強化材料、セメント製品強化材料として優れたガラス繊維を提供することができるなど、工業的価値の非常に高いものである。

[0064]

## [Effects of the Invention]

treatment agent for glass fiber of this invention because it consists of modified polyvinyl alcohol resin (A ) which possesses sulfonic acid group or its salt basis of 0.1 - 20 mole % , preferably furthermore containing phosphate ester-based compound (B ) and/or polyhydric alcohol (C ), because it becomes, thenon- normally is something which shows effect which is superior in adhesiveness , smoothness , flexibility vis-a-vis glass fiber .

glass fiber which is superior also, electronic material part (precision material item), as resin sheet reinforcing material , cement product reinforcing material can be offered such as, they are extremely high ones of industrial value .

**This Page Blank (uspto)**